

Ермакова В.П., Смирнова В.Г., Мельчаков С.Ю., Катаев В.В., Шешуков О.Ю., Некрасов И.В.

## МИКРОСТРУКТУРА КОМПЛЕКСНОГО КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕГО МОДИФИКАТОРА

*Аннотация.* Установлено, что в микроструктуре комплексного кремнийсодержащего модификатора Insteel 7.0 присутствует шесть фаз:  $\text{TiFeSi}_2$ ,  $\text{Ca}_{1-x}(\text{La}, \text{Ce})_x\text{Si}_2$ ,  $\text{CaSi}_2$ ,  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{TiCN}$  и фаза на основе  $\text{BaSi}_2$ , содержащая Ca, Si, Al и Mg. Силициды титана, железа, кальция и бария в составе модификатора благодаря низкой температуре плавления облегчают его растворение, усиливая эффект модифицирования при вводе в жидкий металл. Использование различных методов исследования позволило уточнить состав фазы, содержащей РЗМ. Согласно РСФА эта фаза имеет состав –  $\text{Ca}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Si}_2$ , согласно РСМА –  $\text{Ca}_{1-x}(\text{La}, \text{Ce})_x\text{Si}_2$ . Содержащая РЗМ фаза, входящая в состав модификатора, при введении в расплав стали способна снижать содержание растворенных в металле газов (О и N). Частицы фазы  $\text{TiCN}$  ( $T_{\text{пл.}} = 3200^\circ\text{C}$ ) могут служить инокуляторами, т.е. выступать в качестве центров кристаллизации после введения в расплав металла.

*Ключевые слова:* комплексный кремнийсодержащий модификатор, микроструктура, фазовый состав

*Abstract.* It is shown that the microstructure of the complex silicon-containing modifier Insteel 7.0 is formed by six phases:  $\text{TiFeSi}_2$ ,  $\text{Ca}_{1-x}(\text{La}, \text{Ce})_x\text{Si}_2$ ,  $\text{CaSi}_2$ ,  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{TiCN}$  and a  $\text{BaSi}_2$ -based phase containing Ca, Si, Al, and Mg. Silicides of titanium, iron, calcium, and barium facilitate modifier dissolution due to their low melting points, enhancing the effect of modifying when entering into a liquid metal. Various methods were used to clarify the composition of the phase containing rare earth metals (REM). According to the XRD, this phase has a composition –  $\text{Ca}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Si}_2$ , according to the EDX –  $\text{Ca}_{1-x}(\text{La}, \text{Ce})_x\text{Si}_2$ . The REM-containing phase able to reduce the content of dissolved gases (O and N) in the liquid steel after modifier addition. The  $\text{TiCN}$  particles ( $T_{\text{melt}} = 3200^\circ\text{C}$ ) can act as inoculators, i.e. serve as crystallization centers after introduction into the metal melt.

*Keywords:* complex silicon-containing modifier, microstructure, phase composition

### Введение

Известно [1-3], что модифицирование чугуна и стали является гибким и высокоэффективным методом управления структурой сплавов на основе железа. Введенные в расплавленный металл модификаторы обеспечивают появление дополнительных центров кристаллизации, благодаря которым образуется гомогенная и мелкозернистая структура сплавов в твердом состоянии. До настоящего времени нет единого понимания [4] механизма процесса модифицирования, нет оценки модифицирующей (инокулирующей) способности отдельных элементов. Это особенно важно в случае использования комплексных модификаторов, содержащих в своем составе инокуляторы с различной физико-химической природой и свойствами. Тем более, что

технические показатели модификатора определяются главным образом содержанием в нем химически активных элементов – редкоземельных металлов (РЗМ), Са, Ti и др. [5, 6]. Например, известно [7], что РЗМ активно взаимодействуют с кислородом, серой и азотом, обеспечивая значительное снижение содержания этих примесей в расплавленном металле. А титан, который, как известно [4, 8, 9], может образовывать в составе модификатора нерастворимые или трудно растворимые частицы нитрида титана, карбида или карбонитрида титана (карбид титана и нитрид титана имеют полную взаимную растворимость [4]). Карбиды, нитриды и карбонитриды титана, присутствующие в модификаторе, благодаря их высокой температуре плавления ( $T_{пл.TiC} = 3140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{пл.TiN} = 2959\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{пл.TiCN} \sim 2500-3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), могут служить, по нашему мнению, затравками при кристаллизации зерен расплава. Многие исследователи [4, 9] также признают инокулирующий механизм влияния тугоплавких нитридов и карбонитридов титана.

Авторы работы [10] считают, что структура комплексных модификаторов практически не изучена и почти нет исследований по влиянию структуры модификаторов на свойства обрабатываемого расплава и свойства твердого металла. Появившееся в последнее время новое направление в металлургии – металловедение модификаторов [11] может дать, по нашему мнению, полезную информацию о составе и структуре модификатора и позволит оценить действие модификатора при вводе в расплавы сплавов.

Исследователи [12, 13] считают, что эффективность модифицирования определяется, как правило, фазовым составом, формой, размером структурных составляющих (фаз) и их распределением в объеме модификатора. В работе [12] особо подчеркивают, что при введении мелкокристаллических модификаторов в структуре стали наблюдается более равномерное распределение мелких фаз, содержащих химически активные элементы РЗМ, ЩЗМ, Ti и др.

Известно [14], что изменение скорости кристаллизации модификатора приводит к изменению размера, состава и распределения в нем структурных составляющих. При выборе быстрорастворимых модификаторов [15] важно учитывать размер структурных составляющих (фаз) с низкой температурой плавления и размер вводимых частиц самого модификатора. Но, когда от модификатора требуется инокулирующий эффект, эти параметры уже не так важны, т.к. в этом случае более важной характеристикой модификатора будет температура плавления присутствующих в нем фаз.

Вопрос правильного определения состава фаз модификаторов является ключевым, так как позволяет правильно оценить модифицирующую

(инокулирующую) способность отдельных элементов (фаз) и их влияние на структуру модифицируемой литой стали.

Цель данной работы – определить химико-минералогическую природу (морфологию и состав) структурных составляющих (фаз) в микрокристаллическом модификаторе Insteel 7.0, сравнив результаты оптической и электронной микроскопии, рентгеноструктурного фазового и рентгеноспектрального анализов.

### **Образцы и методика эксперимента**

В качестве объекта исследования был выбран полученный при высоких скоростях кристаллизации микрокристаллический модификатор (фракция с диапазоном размера частиц 5-2 мкм) Insteel 7.0 (ТУ 082-002-72684889-12, производитель – ООО «НПП Технология», г. Челябинск), содержащий согласно результатам химического анализа (мас.%): Si (42,5%), Ti (13,5%), Ca (10,3%), Ba 8,7%), Mg (0,8%), Ce (3,3%), La (2,4%)), N (0,5%), O (0,18%), C (0,36%), остальное – Fe.

Для идентификации фаз в модификаторе использовали следующие приборы: 1) Оптический микроскоп Neophot-2, оборудованный цифровой видеокамерой и компьютерной системой анализа изображений Siams-700; 2) Сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss EVO 40 с приставкой для электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), оснащенный SDD спектрометром Inca X-Act Oxford Instruments и системой для энергодисперсионного микроанализа Inca Energy SEM; 3) Рентгеновский дифрактометр SHIMADZU XRD 7000, оснащенный  $\text{CuK}\alpha$ -фильтром в графитовом монохроматоре и автоматическим программным обеспечением для рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА). При расшифровке дифрактограмм использовали литературные данные, картотеку PDF-2 базы данных ICDD (International Centre For Diffraction Data) и картотеку JCPDS. Химический анализ модификатора осуществляли с использованием атомно-эмиссионных спектрометров с индуктивно-связанной плазмой SpectroFlame Modula S и Optima 2100 DV. Содержание углерода и серы в модификаторе определяли на приборе CS-230 фирмы Leco.

### **Результаты и обсуждение**

Комплексный модификатор Insteel 7.0, микроструктура которого исследуется в данной работе, предназначен для ввода в расплавы на основе Fe-C с целью управления их микроструктурой.

Микроструктура самого модификатора Insteel 7.0 от фракций различного размера представлена рисунке 1.

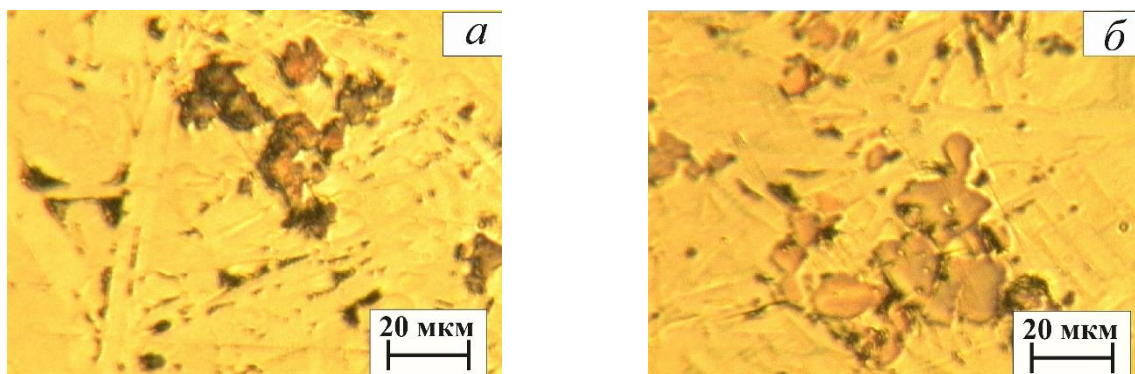


Рисунок 1 – Микроструктура модификатора Insteel 7.0 в светлом поле оптического микроскопа: *а* – частицы от фракции размером 2мм, *б* – частицы от фракции размером 5мм

Оптические свойства и морфология серо-розовых включений неправильной формы позволили заключить, что они имеют состав карбонитрида титана – TiCN [16].

Другие фазы модификатора по оптическим свойствам установить не удалось, поэтому материал был отправлен на РСФА. Рентгенограмма модификатора Insteel 7.0 представлена на рисунке 2.

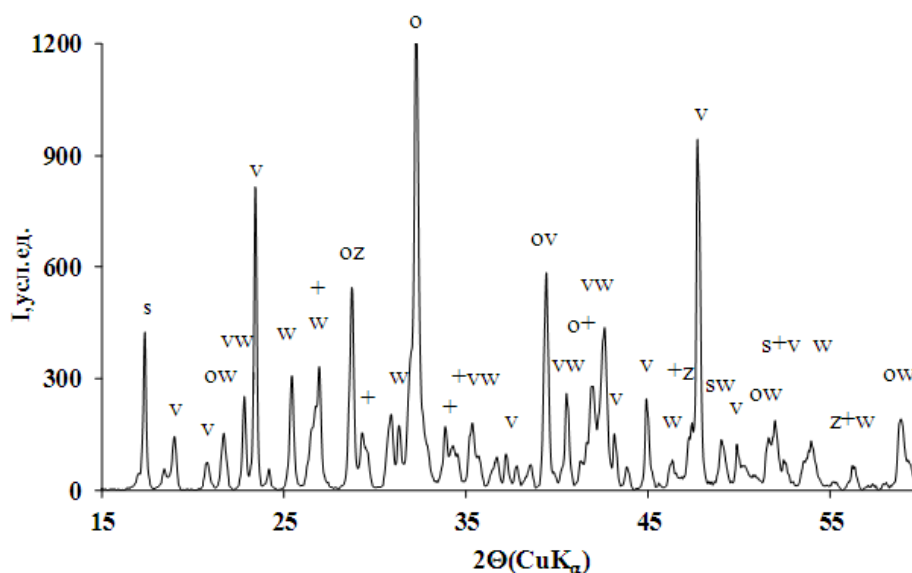


Рисунок 2 – Дифрактограмма комплексного модификатора Insteel 7.0:  
 «o» –  $\text{Ca}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Si}_2$ ; «s» –  $\alpha\text{-FeSi}_2$ ; «+» –  $\text{CaSi}_2$ ; «v» –  $\text{TiFeSi}_2$ ;  
 «w» – фаза на основе  $\text{BaSi}_2$ , «z» – Si

Методом РСФА мы не зафиксировали в составе модификатора серо-розовой фазы TiCN, по-видимому, из-за ее малого количества и сложности наблюдаемого спектра. Кроме того, обнаружено, что рефлексы других возможных фаз, например, элементарного кремния, соединений алюминия и магния, найденных химическим анализом, накладываются на рефлексы многокомпонентной фазы на основе BaSi<sub>2</sub>, а также фаз FeSi<sub>2</sub> и CaSi<sub>2</sub>. Кроме того, на дифрактограмме нет рефлексов от соединений, содержащих церий.

Для полной идентификации фаз в исследуемом материале и для ответа на возникшие вопросы, нами были выбраны, сведены в таблицу 1 и проанализированы кристаллографические данные фаз, составляющих модификатор.

Из таблицы 1 следует, что комплексный модификатор может состоять из шести типов структур, отличающихся кристаллическими решетками: TiFeSi<sub>2</sub>, ромбоэдрического CaSi<sub>2</sub>, α-FeSi<sub>2</sub>, BaSi<sub>2</sub>, TiCN, и фазы с общим типом решетки ThSi<sub>2</sub> – силициды кальция, лантана и церия.

Мы предположили, что наличие одного и того же структурного типа, пространственных групп, и очень близких значений параметров решеток у дисилицидов лантана, церия и кальция может приводить к образованию в системах Ca-Ln-Si (Ln = La, Ce) твердых растворов с общей кристаллической решеткой, которые условно можно представить в виде Ca<sub>1-x</sub>(Ce,La)<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>. Об этом косвенно свидетельствуют зафиксированные на рентгенограмме рефлексы очень схожей по строению и составу фазы Ca<sub>0,8</sub>La<sub>0,2</sub>Si<sub>2</sub>, у которой значения углов 2θ и межплоскостных расстояний хорошо подходят к рефлексам ожидаемой нами фазы.

Наше предположение об образовании твердых растворов в системах Ca-Ln-Si было подтверждено другими исследователями. Так авторы работы [17] обнаружили схожую по составу фазу – Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>. Параметр «х» у этого соединения может варьироваться в широком диапазоне: 0,2-1,0 при сохранении кристаллической структуры твердого раствора. Авторы [17] считают, что в соединениях типа Ca<sub>1-x</sub>Me<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> в качестве атомов металлов (Me), замещающих кальций, могут также выступать атомы Sr, Y, Nb, La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy и Th.

Близость ионных радиусов и термодинамических свойств перечисленных редких металлов означает, что в тройных системах Ca-Ln-Si (Ln = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy) возможно образование соединений переменного состава (твердых растворов) типа Ca<sub>1-x</sub>(Ln<sub>1</sub>,Ln<sub>2</sub>)<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> с очень широким диапазоном концентраций редкоземельных металлов.

Таблица 1 – Кристаллографические данные фаз в модификаторе Insteel 7.0

Соединение	Прототип	Сингония	Пространств. группа	Параметры решетки, нм			Номер карточки ICDD
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
TiFeSi <sub>2</sub>	TiMnSi <sub>2</sub>	орторомбич.	<i>Pbam</i> (55)	0,8605	0,9521	0,7644	01-078-4351
CaSi <sub>2</sub>	CaSi <sub>2</sub>	ромбоэдрич.	<i>R-3m</i> (166)	0,3855	-	3,061	01-075-2192
CaSi <sub>2</sub>	ThSi <sub>2</sub>	тетрагон.	<i>I41/amd</i> (141)	0,4283	-	1,352	01-075-2193
LaSi <sub>2</sub>	ThSi <sub>2</sub>	тетрагон.	<i>I41/amd</i> (141)	0,4281	-	1,375	01-074-0230
CeSi <sub>1.9</sub>	ThSi <sub>2</sub>	тетрагон.	<i>I41/amd</i> (141)	0,4198	-	1,389	01-079-1247
Ca <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> Si <sub>2</sub>	ThSi <sub>2</sub>	тетрагон.	<i>I41/amd</i> (141)	0,431	-	1,350	01-082-1920
α-FeSi <sub>2</sub>	GdSn <sub>3</sub>	орторомбич.	<i>Cmca</i> (64)	0,988	0,7798	0,7839	01-079-9708
BaSi <sub>2</sub>	BaSi <sub>2</sub>	орторомбич.	<i>Pnma</i> (62)	0,8863	0,6697	1,156	01-079-6289
TiCN	нет данных	кубическая	<i>Fm-3m</i> (225)	0,4276	-	-	03-065-9875

Согласно литературным данным [18-20] дисилицид кальция в зависимости от внешнего давления образует два типа кристаллических решеток. При давлении, равном атмосферному,  $\text{CaSi}_2$  образует кристаллы с ромбоэдрической элементарной ячейкой, в которой атомы кремния и кальция располагаются в виде чередующихся слоев. Модификация дисилицида кальция, образующегося при высоких давлениях, имеет кристаллы с тетрагональной сингонией и решеткой типа  $\alpha\text{-ThSi}_2$  [17]. В связи с тем, что в составе комплексного модификатора был обнаружен  $\text{CaSi}_2$  с ромбоэдрической структурой элементарной ячейки, сделан вывод о том, что комплексный модификатор сплавляли и разливали при атмосферном давлении.

Образование фазы  $\text{Ca}_{1-x}(\text{Ce},\text{La})_x\text{Si}_2$  связано, по-видимому, с тем, что при выплавке модификатора в его расплав изначально вводились дисилициды редкоземельных металлов и избыточное содержание дисилицида кальция. В процессе кристаллизации часть  $\text{CaSi}_2$  стала основой твердого раствора, обогащенного La и Ce, а избыток дисилицида образовал фазу с ромбоэдрической решеткой.

Фаза на основе дисилицида бария имеет повышенное содержание кремния – атомное соотношение  $\text{Si}/\text{Ba} \approx 5$  (таблица 2). Такое соотношение кремния к барию [21, 22] возможно только при повышенном давлении и повышенной температуре. Так как комплексный модификатор готовился и разливался, по-видимому, при атмосферном давлении, мы считаем, что эта фаза является многокомпонентной, основой которой является дисилицид бария, элементарный кремний, а также следы примесных металлов – алюминия и магния.

Дополнительная информация о составе и структуре фаз модификатора Insteel 7.0 была получена с помощью методов СЭМ-РСМА (таблица 2). Микроструктура модификатора в отраженных электронах показана на рисунке 3.

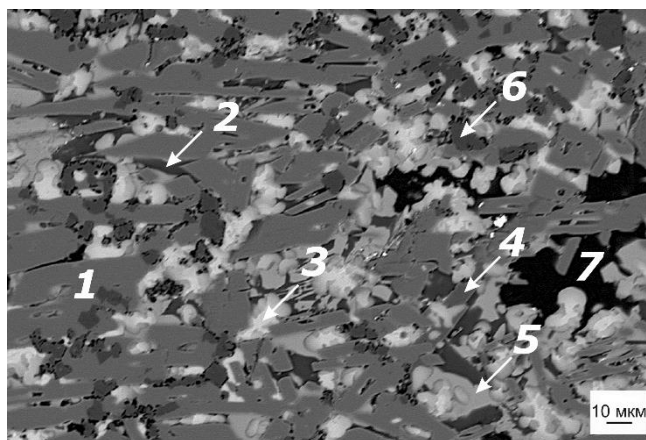


Рисунок 3 – СЭМ-изображение микроструктуры модификатора Insteel 7.0:  
1 –  $\text{TiFeSi}_2$ ; 2 –  $\text{CaSi}_2$ ; 3 –  $\text{Ca}_{1-x}(\text{La},\text{Ce})_x\text{Si}_2$ ; 4 –  $\text{FeSi}_2$ ; 5 – фаза на основе  $\text{BaSi}_2$ ,  
содержащая Si, Ca, Ba, Al и Mg; 6 –  $\text{TiCN}$ ; 7 – пора

Таблица 2 – Результаты РСМА модификатора Insteel 7.0

Фаза	Массовая доля, %										
	C	N	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Ba	La	Ce
TiFeSi <sub>2</sub>					34,3		31,1	34,6			
Ca <sub>1-x</sub> (La, Ce) <sub>x</sub> Si <sub>2</sub>					37,5	13,4				18,3	30,7
Фаза на основе BaSi <sub>2</sub>			1,1	4,5	47,6	5,0			41,8		
CaSi <sub>2</sub>					56,8	43,2					
FeSi <sub>2</sub>					45,2			54,8			
TiCN	8,6	11,1					80,3				

Как видно из таблицы 2, РСМА подтверждает наше предположение о существовании в составе модификатора фазы состава Ca<sub>1-x</sub>(Ce,La)<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> и подтверждает присутствие фазы TiCN.

Сравнительный анализ результатов РСФА и РСМА показывает, что в комплексном модификаторе Insteel 7.0 присутствует шесть фаз: TiFeSi<sub>2</sub>, α-FeSi<sub>2</sub>, CaSi<sub>2</sub>, Ca<sub>1-x</sub>(La, Ce)<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>, TiCN и сложная многокомпонентная фаза на основе BaSi<sub>2</sub>, содержащая несвязанный Si, и примеси Ca, Al и Mg. Такое обилие фаз, по нашему мнению, является следствием неравновесности процесса кристаллизации, наличием в составе модификатора кристаллических структур с различными типами элементарных решеток.

### Заключение

1. Установлено, что в микроструктуре комплексного модификатора Insteel 7.0 присутствует шесть фаз: TiFeSi<sub>2</sub>, Ca<sub>1-x</sub>(La, Ce)<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>, CaSi<sub>2</sub>, FeSi<sub>2</sub>, TiCN и фаза на основе BaSi<sub>2</sub>, содержащая Si, примеси Ca, Al и Mg.

2. Силициды титана, железа, кальция и бария в составе модификатора благодаря низкой температуре плавления и неограниченной растворимости кремния в железе облегчают растворение модификатора, усиливая эффект модифицирования при вводе в жидкий металл.

3. Использование различных методов исследования позволило уточнить состав фазы, содержащей редкоземельные металлы. Эта фаза имеет состав Ca<sub>1-x</sub>(La,Ce)<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>.

4. Фаза Ca<sub>1-x</sub>(La,Ce)<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>, входящая в состав модификатора, при введении в расплавы стали способна снижать содержание растворенных в металле газов (O и N).



5. Частицы фазы TiCN могут выступать в качестве центров кристаллизации после введения в расплав металла, т.е. служить инокуляторами, благодаря которым образуется гомогенная и мелкозернистая структура сплавов в твердом состоянии.

### **Благодарности**

Работа выполнена в рамках исполнения Государственного задания «Структурные, физико-химические и механические свойства алюминиевых и медных сплавов и композитов конструкционного и электротехнического назначения» (№ 0396-2015-0078) с использованием оборудования ЦКП «Урал-М». Авторы благодарят Овчинникову Л.А. за помощь в расшифровке дифрактограмм.

### ***Библиографический список***

1. Гольдштейн Я. Е. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали / Я. Е. Гольдштейн, В. Г. Мизин. – Москва : Металлургия, 1986. – 272с.
2. Структура модификатора и свойства чугуна / О. Ю. Шешуков [и др.] // Инновации в материаловедении и металлургии : материалы I Междунар. интерактив. науч.-практ. конф. (Екатеринбург, 13–19 дек. 2011 г.). – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2012. – Ч. 2. – С. 186–195.
3. История развития производства модификаторов и основные требования к ним / И. В. Рябчиков // Модифицирование как эффективный метод повышения качества чугунов и сталей : сб. докл. Литейного консилиума № 1 (Челябинск, 5–8 дек. 2005 г.). – Челябинск : Челяб. Дом печати, 2006. – С. 4–7.
4. Гольдштейн Я. Е. Инокулирование Fe-C сплавов / Я. Е. Гольдштейн., В. Г. Мизин. – Москва : Металлургия, 1993. – 416 с.
5. Шуб Л. Г. О целесообразности модифицирования стального литья / Л. Г. Шуб, А. Ю. Ахмадеев // Модифицирование как эффективный метод повышения качества чугунов и сталей : сб. докл. Литейного консилиума № 1 (Челябинск, 5–8 дек. 2005 г.). – Челябинск : Челяб. Дом печати, 2006. – С. 15–19.
6. Смирнов Н. А. Применение РЗМ для повышения качества стали / Н. А. Смирнов // Электрометаллургия. – 2004. – № 2. – С. 34–39.
7. Горюнов А. В. Влияние редкоземельных металлов на чистоту и служебные характеристики литейного жаропрочного коррозионностойкого сплава / А. В. Горюнов, В. Е. Ригин, В. В. Сидоров // Металлург. – 2018. – № 2. – С. 61–65.

8. Ефимов В. А. Разливка и кристаллизация стали / В. А. Ефимов. – Москва : Металлургия, 1976. – 552с.
9. Ершов Г. С. Кинетика растворения нитридов в системе Fe-C-O / Г. С. Ершов, В. М. Бычков // Известия вузов. Черная металлургия. – 1975. – № 4. – С. 72–73.
10. Жучков В. И. Структура и свойства ферросплавов / В. И. Жучков, М. И. Гасик, О. Ю. Шешуков // Теория и практика металлургических процессов производства отливок из черных сплавов : сб. докл. Литейного консилиума № 2 (Челябинск, 4–6 дек. 2006 г.). – Челябинск : Челяб. Дом печати, 2007. – С. 84–88.
11. Ферросплавы с редко- и щелочноземельными металлами / И. В. Рябчиков [и др.]. – Москва : Металлургия, 1983. – 272 с.
12. Рябчиков И. В. О качественных характеристиках модификаторов / И. В. Рябчиков, А. Г. Панов, А. Э. Корниенко // Сталь. – 2007. – № 6 – С. 18–32.
13. Рябчиков И. В. Структура и свойства быстроохлажденных модификаторов / И. В. Рябчиков, В. Д. Поволоцкий, Н. М. Соловьев // Литейное производство. – 1994. – № 7 – С. 4–7.
14. Исследование микроструктуры и химического состава фаз магнийсодержащего модификатора, полученного с разной скоростью охлаждения / В. Г. Смирнова [и др.] // Электрометаллургия. – 2009. – № 4. – С. 33–36.
15. Гасик Л. Н. Структура и качество промышленных ферросплавов и лигатур / Л. Н. Гасик, В. С. Игнатъев, М. И. Гасик. – Киев : Техніка, 1975. – 152 с.
16. Червяков А. Н. Металлографическое определение включений в стали / А. Н. Червяков, С. А. Киселева, А. Г. Рыльникова. – Москва : Металлургиздат, 1962. – 248 с.
17. Nakano H. Structural study of the solid solutions in a  $\text{CaSi}_2\text{-LaSi}_2$  system / H. Nakano, Sh. Yamanaka // Journal of Solid State Chemistry. – 1994. – Vol. 108. – P. 260–266.
18. Silverman M. S. New high pressure form of calcium disilicide / M. S. Silverman, J. R. Soulen // Journal of Physical Chemistry. – 1963. – Vol. 67. – P. 1919–1920.
19. Crystal structure and superconductivity of a high- pressure phase of  $\text{CaSi}_2$  / McWhan D. B. [et al.] // Journal of Less-common Metals. – 1967. – Vol. 12. – P. 75–76.

20. Yamanaka Sh. High pressure synthesis of silicon clathrates and related compounds / Sh. Yamanaka, M. Komatsu, K. Inumaru // Review of high pressure Science and Technology. – 2012. – Vol. 22, № 1. – P. 9–16.
21. Structural phase transitions of Zintl-phase silicide  $\text{BaSi}_2$  and formation of Si clathrate  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$  at high pressures and high temperatures / M. Imai // Review of high pressure Science and Technology. – 2012. – Vol. 22, № 1 – P. 17–25.
22. Imai Y. Assessment of the possibility of the band gap widening of  $\text{BaSi}_2$  by incorporation of carbon / Y. Imai, A. Watanabe // Intermetallics. – 2010. – Vol. 18, № 8 – P. 1432–1436.